

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-202707

(P2003-202707A)

(43) 公開日 平成15年7月18日(2003.7.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ数(参考)
G 0 3 G 9/097		G 0 3 G 9/08	2 H 0 0 5
9/08			3 7 1
	3 7 1		3 7 4
	3 7 4		3 4 6
9/083			1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-393(P2002-393)

(22) 出願日 平成14年1月7日(2002.1.7)

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 水嶋 克彦

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA02 AA08 AA15 AB04

CA08 CA25 CB07 CB11 CB12

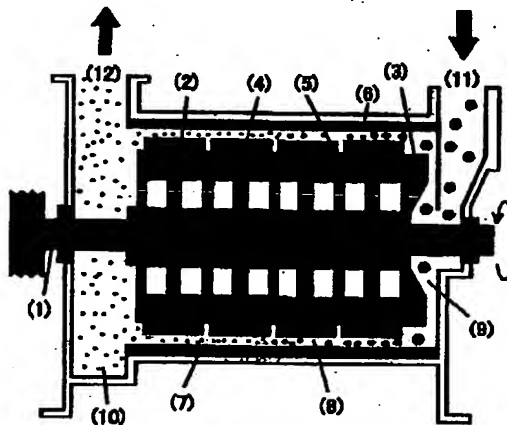
CB13 CB20 DA02 EA10

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、帯電性、耐久性に優れ、流動性、耐オフセット性、ブロッキングなどの問題もなく、かつ長期にわたり複写機、プリンター等での使用において、良質の現像画像を安定して得ることのできるトナーを提供することを目的とするものである。

【解決手段】結着樹脂、着色剤、および電荷調整剤からなる静電荷像現像用トナー粒子と外添剤とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該電荷調整剤として芳香族ヒドロキシカルボン酸の金属化合物を含有し、フロー式粒子像測定装置にて得られた円相当径で3 μ m以上のトナーの平均円形度が0.88~0.95であることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤、および電荷調整剤からなる静電荷像現像用トナー粒子と外添剤とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該電荷調整剤として芳香族ヒドロキシカルボン酸の金属化合物を含有し、フロー式粒子像測定装置にて得られた円相当径で $3\mu\text{m}$ 以上のトナーの平均円形度が $0.88\sim 0.95$ であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 フロー式粒子像測定装置にて得られた円相当径で、 $3\mu\text{m}$ 以上のトナー粒子の円形度 0.85 以下の割合が 5% 以上、 45% 未満であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 少なくとも外添剤が流動化剤と研磨剤であることを特徴とする請求項1または2記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 BET法により求められる比表面積が $40\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ である疎水化処理された無機微粒子を流動化剤として含有していることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 BET法により求められる比表面積が $0.5\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ の無機微粒子を研磨剤として含有していることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 流動化剤のメタノール法にて求めた疎水化度が 40% 以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 研磨剤が無機炭化物、無機窒化物、塩化合物のいずれかであることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 結着樹脂がポリエステル樹脂であって、該ポリエステル樹脂の酸価が $3\sim 17\text{mg}/\text{g}$ であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項9】 着色剤として磁性体を含有していることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項10】 トナーの 4mm 針入度が 150°C 以上、 210°C 以下であることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項11】 トナー粒子が、機械式粉砕機により粉砕され、その後気流式分級機にて分級されて得られたものであることを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法等を利用して画像の形成がなされる電子写真複写機、レーザービームプリンター、ファクシミリ装置等において、静電荷像の現像のために用いられる静電荷像現像用トナー粒子（以下、「トナー粒子」という）、およ

び外添剤を含むトナー（以下、「トナー」という）に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真複写機、レーザービームプリンター、ファクシミリ装置等においては、所望の複写物或いは送信画像などの記録物を得るため、電子写真感光体や静電記録体などの静電荷像担持体上に種々の手段で静電荷像を形成し、この静電荷像担持体上に形成された静電荷像を現像した後、得られたトナー像を転写紙などの転写材に転写し、次いで転写されたトナー像を加熱、加圧或いは加熱・加圧して定着する方法が広く採用されている。そして、静電荷像の現像法としては、電気絶縁性液体に分散された微細トナーからなる液体現像剤を用いて現像する湿式現像法、及び結着樹脂中に着色剤などを分散、含有する粉体トナーとキャリア粒子を用いる二成分現像剤、或いは結着樹脂中に磁性粉体などを分散、含有する一成分磁性トナーを用いた乾式現像法が知られており、後者の乾式現像法が一般的に用いられている。

【0003】ところで、電子写真複写機での複写やレーザービームプリンターによる画像あるいはデータの打ち出し、更にはファクシミリなどによる送信画像の打ち出しなどにおいては、近年、装置の小型化、低価格化、パーソナル化、出力の高速化、低エネルギー化が要求されている。

【0004】しかし、高速化に伴いトナーの使用条件、例えばトナーの流動性が不十分なためにトナーの供給不足が生じて発生する画像欠陥、高速回転摩擦によるトナー凝集または過帯電、また定着不良に伴う印字画像の欠落やオフセットによる出力画像および機内の汚れ等が挙げられる。これらのことから、安定した画像品質を提供する為に耐久性のあるトナーを製造することが難しい課題の一つとなっていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような現状を踏まえ、本発明は、上述した問題を解決した静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。具体的には、帯電性、耐久性に優れ、流動性、耐オフセット性、ブロッキングなどの問題もなく、かつ長期にわたり良質の現像画像を安定して得ることのできるトナーを提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を行った結果、芳香族ヒドロキシカルボン酸の金属化合物を使用し、またトナーの平均円形度を特定の範囲のものとするにより、好ましくは特定の結着樹脂、さらには特定の外添剤を選択することにより上記目的を達成することができることを見出して、本発明を成したものである。

【0007】本発明は、少なくとも結着樹脂、着色剤、

および電荷調整剤からなる静電荷像現像用トナー粒子と外添剤とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、芳香族ヒドロキシカルボン酸の金属化合物を含有し、フロー式粒子像測定装置にて得られた円相当径で $3\mu\text{m}$ 以上のトナー粒子の平均円形度が $0.88\sim0.95$ であることを特徴とする。

【0008】また、本発明のトナーは、フロー式粒子像測定装置にて得られた円相当径で、 $3\mu\text{m}$ 以上のトナー粒子の円形度 0.85 以下の割合が 5% 以上、 45% 未満であることを特徴とする。

【0009】また、本発明のトナーは、少なくとも外添剤が流動化剤と研磨剤であることを特徴とする。

【0010】また、本発明のトナーは、BET法により求められる比表面積が $40\sim300\text{m}^2/\text{g}$ である疎水化処理された無機微粒子を流動化剤として含有していることを特徴とする。

【0011】また、本発明のトナーは、BET法により求められる比表面積が $0.5\sim40\text{m}^2/\text{g}$ の無機微粒子を研磨剤として含有していることを特徴とする。

【0012】また、本発明のトナーは、流動化剤のメタノール法にて求めた疎水化度が 40% 以上であることを特徴とする。

【0013】また、本発明のトナーは、研磨剤が無機炭化物、無機窒化物、塩化合物のいずれかであることを特徴とする。

【0014】また、本発明のトナーは、結着樹脂がポリエステル樹脂であって、該ポリエステル樹脂の酸価が $3\sim17\text{mg}/\text{g}$ であることを特徴とする。

【0015】また、本発明のトナーは、着色剤として磁性体を含有することを特徴とする。

【0016】また、本発明のトナーは、トナーの 4mm 針入度が 150°C 以上、 210°C 以下であることを特徴とする。

【0017】また、本発明のトナーは、トナー粒子が、機械式粉碎機により粉碎され、その後気流式分級機にて分級され得られたものであることを特徴とする。

【0018】

【課題を解決するための詳細説明】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明においては、トナー粒子について

*て、フロー式粒子像測定装置にて得られた円相当径で $3\mu\text{m}$ 以上のトナー粒子の平均円形度を $0.88\sim0.95$ 、好ましくは $0.90\sim0.94$ とすることにより、また更に好ましくは、フロー式粒子像測定装置にて得られた円相当径で $3\mu\text{m}$ 以上のトナー粒子の円形度において、 0.85 以下の円形度を有するトナー粒子の割合が 5% 以上 45% 未満、好ましくは 10% 以上 40% 以下とすることにより、芳香族ヒドロキシカルボン酸の金属化合物の使用と相俟って、帯電性に優れたトナーを得ることができる。本発明において、トナー粒子の円形度は、トナー粒子の形状を定量的に表現するための方法として用いられているものであり、フロー式粒子像測定装置としてシスメックス株式会社製FPIA-2100を用いて測定を行い、下記式(1)により得られた値として定義される。

【0019】

$$\text{円形度} a = L_o / L \quad \dots (1)$$

(式中、 L_o は、粒子像と同じ投影面積の円の周囲長を示し、 L は、粒子の投影像の周囲長を示す。)

【0020】測定法は、具体的には次のとおりに行われる。すなわち、容器中の予め不純固形物を除去した水 $100\sim150\text{ml}$ 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を $0.1\sim0.5\text{ml}$ 加え、さらに測定試料を $0.1\sim0.5\text{g}$ 程度加える。試料を分散した懸濁液は、超音波分散器で約 $1\sim3$ 分間処理を行い、分散液濃度を $3,000\sim10,000$ 個/ μl として前記装置によりトナーの形状、粒度を測定する。この円形度はトナー粒子の凹凸の度合いの指標であり、トナーが完全な球形の場合 1 を示し、表面形状が複雑になる或いは球形から外れるほど円形度の値は小さくなる。

【0021】また、本発明においては、フロー式粒子像測定装置にて得られた円相当径で $3\mu\text{m}$ 以上のトナー粒子の平均円形度 C は、円相当径で $3\mu\text{m}$ 以上のトナー粒子の円形度頻度分布の平均値を意味するものであり、粒度分布の分割点 i での円形度(中心値)を c_i 、頻度を f_{c_i} とすると、下記式(2)により算出される。

【0022】

【数1】

$$\text{平均円形度} C = \sum (f_{c_i} \times c_i) / \sum (f_{c_i}) \quad \dots (2)$$

【0023】上記式で得られる平均円形度 C が 0.88 より小さいと、トナー粒子の形状は全体として円形から離れて複雑な形状を有する粒子が多くなり、トナーが過度に帯電することになり、画像濃度の低下が生じてしまう。また流動性が低下してしまい、トナー収納容器から現像器へのトナーの供給が困難になったり、トナー回収経路にてブロッキングを起こしてしまうなどの問題も生

※じることがある。他方、平均円形度 C が 0.95 より大きいと、粒子の形状は全体として円い粒子が多くなり、初期的には帯電量は良好であるが、例えば、補給等によりトナーがホッパー部から現像部に加わっていくとトナーに十分な摩擦帯電を与えることができず帯電量が下がり、連続使用による画像濃度の低下、かぶりの発生、更には機内飛散の発生に繋がってしまう。また過度に流

動性が良くなることも十分な摩擦帯電を付与できないことと関係がある。

【0024】更に、円相当径で $3\mu\text{m}$ 以上の粒径のトナー粒子について、円形度が0.85以下であるトナー粒子の割合についてみると、次のような傾向がある。すなわち、円形度は0.85以下になると円形から掛け離れた形状であると言える。トナーの形状と帯電性、流動性は密接に関わりがあり、円になると粒子の比表面積が小さくなることと、キャリア等の摩擦帯電部材との接触における摩擦係数が小さくなることによって帯電量は小さくなる傾向がある。流動性が良くなることも帯電量低下と関係がある。トナーの帯電量が低下すると、かぶり、トナーの機内飛散の問題が生じ易くなる。また0.85より小さい、円から離れて複雑な形状になると、粒子の比表面積が大きくなることと、現像器内の帯電部材やキャリアとの接触における摩擦係数が大きくなることによって帯電量が高くなる。これにより過度の帯電量が付与され、画像濃度低下の問題が生じ易くなる。また実際、複写機およびプリンター等での使用に伴ってトナーの形状が徐々に変化して、それに伴う画質の変化率が大きく画質安定性に欠ける等の傾向がある。円相当径で $3\mu\text{m}$ 以上のトナーの円形度が0.85以下の割合が5%以上45%未満、より好ましくは10%以上40%以下であ*

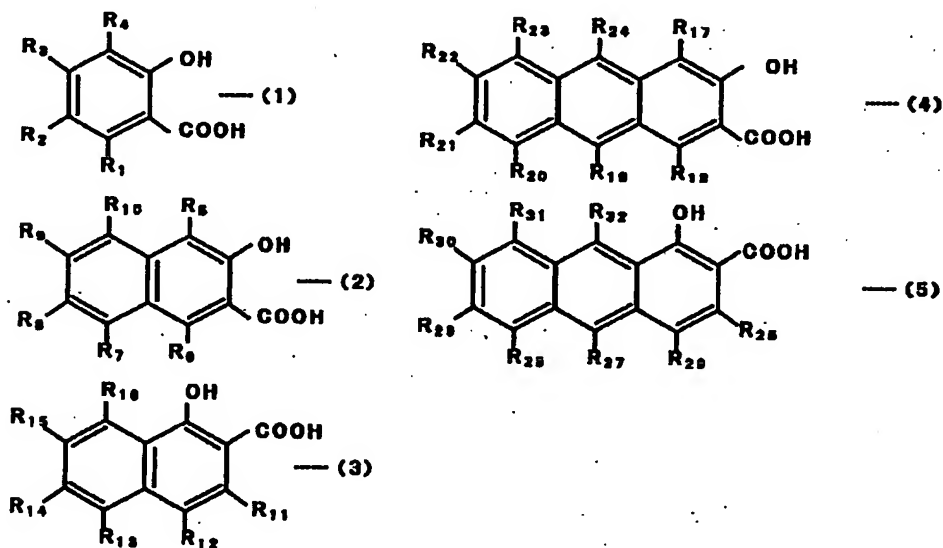
* 場合には、これらの特性のバランスがとれた状態となり、より良好なトナー特性を得ることができる。

【0025】また、電荷調整剤として芳香族ヒドロキシカルボン酸の金属化合物を用いることにより、安定した摩擦帯電性を示し、画像安定性が向上し、且つ耐久性の優れたトナーを提供することが出来る。

【0026】芳香族ヒドロキシカルボン酸の金属化合物に用いる金属としてはリチウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、ルビジウム、ストロンチウム、セシウム、バリウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、銀、ランタン、タンタル、タングステン等が挙げられるが、好ましくはクロム、亜鉛、鉄、チタン、マンガン、ニッケル、ジルコニウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、更に好ましくはクロム、亜鉛、鉄、チタン、カルシウム、マグネシウムであり、より高い電子受容作用が生じ、安定した摩擦帯電特性を示し、故に安定した画像特性を示すものと考えられる。

【0027】また、本発明において使用される電荷調整剤の芳香族ヒドロキシカルボン酸としては、下記一般式(1)～(5)で表されるものを用いることができる。

【化1】



式中 R_n ($n=1\sim32$)は、水素原子、飽和または不飽和である1個の脂肪族の基、または芳香族炭化水素基の残基であるアリール基を表す。 R_n としては例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、アミル基、イソアミル基、オクチル基、tert-オクチル基、ドデシル基等の炭素数1~12の直鎖または分岐鎖アルキル基、アリール基、プロベニル基、ブテニル基等のアルケニル基、またはフェニル基、トリル※50

※基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基が好ましいものとしてあげられる。その中で、炭素数1~8の直鎖または分岐鎖の飽和または不飽和である1個の脂肪族の基とアリール基がより好ましく、更にはtert-ブチル基、tert-オクチル基が特に好ましいものである。具体的には、サリチル酸、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-フェニルサリチル酸が特に好ましい化合物としてあげられる。

【0028】本発明の静電荷像現像用トナーは、芳香族ヒドロキシカルボン酸の金属化合物を電荷調整剤として含有するものであるが、該電荷調整剤の量は、トナーを所望する電荷量とするに必要な量であればよく、結着樹脂100重量部に対して0.05~10重量部とするのが好ましく、より好ましくは0.5~5重量部である。

【0029】本発明のトナーの結着樹脂としては、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂など、従来から静電荷像現像用トナーの結着樹脂として使用されるものをいずれも用いることができる。より具体的には、スチレン系重合体としては、例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレンおよびその置換体の単重合体、スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタレン共重合体、スチレン-アクリル系共重合体、スチレン-α-クロルメタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-ジメチルアミノエチルアクリレート共重合体、スチレン-ジエチルアミノエチルアクリレート共重合体、スチレン-ブチルアクリレート-ジエチルアミノエチルメタクリレート共重合体等のスチレン系共重合体、架橋されたスチレン系重合体などが挙げられる。

【0030】上記スチレン-アクリル系共重合体に使用されるアクリル系単量体としては、例えば、アクリル酸やメタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチルなどの(メタ)アクリル酸エステル類が挙げられ、更にはこれらと共に用いることができる単量体として、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、マレイン酸、マレイン酸ブチルなどのマレイン酸ハーフエステル、あるいはジエステル類、酢酸ビニル、塩化ビニル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルブチルエーテルなどのビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトンなどのビニルケトン類を挙げることができる。

【0031】また、上記の架橋したスチレン系重合体を製造するために用いる架橋剤としては、主として不飽和結合を2個以上有する化合物を挙げることができ、具体的には、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート等の不

飽和結合を2個以上有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；および不飽和結合を3個以上有する化合物を、単独で或いは混合して使用することができる。上記架橋剤は、結着剤樹脂に対して、0.01~10重量%、好ましくは0.05~5重量%で用いられる。

【0032】これらスチレン系樹脂は、単独であるいは2種以上を併用して用いることができる。これらスチレン系樹脂のうち、GPC(ゲルパーミエーション・クロマトグラフィー)により測定される分子量分布で二山のピークを有するものであってもよい。更には2種以上の樹脂の併用としては、例えば前記スチレン樹脂とスチレン-アクリル系共重合体との併用あるいは2種以上のスチレン-アクリル系共重合体の併用などが好ましいものである。

【0033】また、本発明のトナーにおいては、結着樹脂としてポリエステル樹脂も用いられる。このポリエステル樹脂を構成するアルコール成分および酸成分は、従来トナー用ポリエステル樹脂に使用されているものがいずれも使用できる。またポリエステル樹脂は、ホモポリエステル或いはコポリエステルの単独でも、或いはこれらの2種以上からなるブレンド物であってもよい。さらに、ポリエステル樹脂は、架橋したポリエステル樹脂であってもよい。その合成法も特に制限されるものではない。

【0034】ポリエステル樹脂を構成する酸成分およびアルコール成分について具体的に説明すると、酸成分としては、例えば、二価のカルボン酸として、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類またはその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などのアルキルジカルボン酸類またはその無水物；炭素数16~18のアルキル基で置換されたコハク酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸などの不飽和ジカルボン酸またはその無水物；シクロヘキサンジカルボン酸；ナフタレンジカルボン酸；ジフェノキシエタン-2,6-ジカルボン酸等が挙げられ、三価以上のカルボン酸としてはトリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレントリカルボン酸、ブタントリカルボン酸、ヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、オクタンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物等が挙げられ、これらは単独で或いは2種以上の組み合わせで使用される。

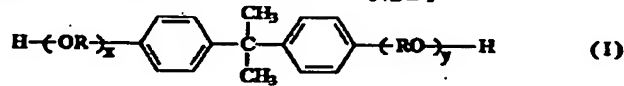
【0035】一方、アルコール成分を例示すると、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ペンタンジオール、ジエチレングリコー

ル、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、下記一般式(I)で示されるビスフェノール誘導体等のジオール類、グリセロール、ジグリセロール、ソルビット、ソル*

*ビタン、ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールアロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、等の多価アルコール類が挙げられ、これらは単独で或いは2種以上の組み合わせで使用される。

【0036】

【化2】



(式中、Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)

【0037】本発明においては、ポリエステル樹脂は、飽和共重合ポリエステル樹脂が特に好ましい。この好ましい飽和共重合ポリエステル樹脂を製造するために好ましく用いることができる酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸またはその無水物等のジカルボン酸類、トリメリット酸またはその無水物等のトリカルボン酸類などが挙げられる。また、好ましいアルコール成分としては、前記一般式(I)で表されるビスフェノール誘導体、およびエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコールなどの脂肪族ジアルコールである。

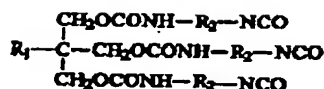
【0038】また、ポリエステル樹脂は、酸価が3~17mg KOH/gであるものがトナーの帯電性の観点から好ましく、より好ましくは5~15mg KOH/gである。ポリエステル樹脂の酸価が3mg KOH/gより低い場合には、トナーの帯電量が低く、カブリが生じる傾向が大きくなる。またポリエステル樹脂の酸価が17mg KOH/gを超える場合には、得られたトナーの帯電量が高くなりすぎ、画像濃度が低下するという問題が発生するとともに、酸価が高すぎると高温多湿下では吸湿により帯電量が不足し、結果的に画像の劣化が生じることがある。ポリエステル樹脂の酸価が5~15mg KOH/gである場合には、連続多数枚複写、複写環境の変化によっても、これら特性の劣化はみられず、良好な現像を行うことができる。なお、本発明においては、ポリエステル樹脂の酸価は、JIS K0070に規定される方法に準じて測定されたものである。

【0039】更に、ポリエステル樹脂は、耐オフセット※40

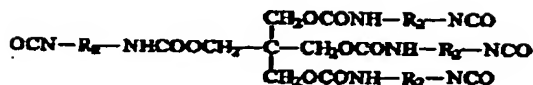
※性および低温定着性の点から、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定される分子量において、重量平均分子量(Mw)が5,000以上のものが好ましく、10,000~60,000のものがより好ましい。また、数平均分子量(Mn)は1,500~6,500、より好ましくは1,500~4,000、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比(Mw/Mn)が4~18、より好ましくは6~17であるものが好ましい。ポリエステル樹脂の重量平均分子量が小さくなると、トナーの耐オフセット性が低下する傾向にあり、また、重量平均分子量が大きくなると定着性が低下する傾向を示す。また、数平均分子量Mnが小さいとトナーのプロッキングを起こしやすく、大きすぎると定着性が低下する傾向がある。また、Mw/Mnが小さい場合には画像のゆがみが生じやすく、大きすぎる場合には定着性が低下する傾向がある。このためトナーの定着性の点から上記MwおよびMnの範囲が好ましい。さらに、用いられるポリエステル樹脂は、特定の低分子量の縮重合体成分と特定の高分子量の縮重合体成分とからなる二山の分子量分布曲線を有するタイプ、或いは一山の単分子量分布曲線を有するタイプのいずれのものであってもよい。また、ポリエステル樹脂は、下記一般式(1)~(5)で示されるイソシアネート化合物などにより変性した変性ポリエステル樹脂であってもよい。また、トナーの凝集防止の点からは、ポリエステル樹脂は、示差走査熱量計(DSC)によって測定されるガラス転移点温度が45℃以上であるものが好ましい。

【0040】

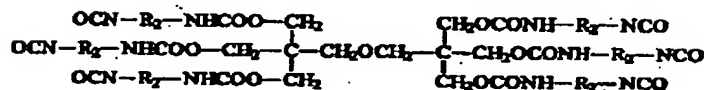
【化3】

11
(1)

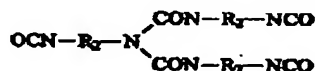
(2)



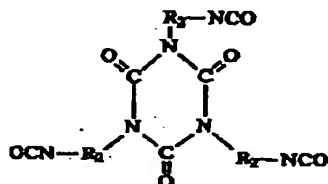
(3)



(4)



(5)

(式中、 R_1 はアルキル基、 R_2 はアルキレン基である。)

【0041】これらポリエステル樹脂のうち、特に好ましいポリエステル樹脂を具体的に例示すると、70～95モル%、より好ましくは70～85モル%の芳香族ジカルボン酸成分(a)と30～5モル%、より好ましくは30～15モル%の3価以上の多価カルボン酸成分(b)とからなるカルボン酸成分1モルに対し、0.1～1.2モルのプロポキシ化及び/またはエトキシ化したエーテル化ジフェノール成分(c)及び0.15モル以下、より好ましくは0.01～0.15モルの脂肪族ジオール成分(d)を重縮合させることにより得られた、酸価が4～17mg KOH/g、より好ましくは6～15mg KOH/g、重量平均分子量 M_w が15,000～60,000、より好ましくは20,000～60,000、数平均分子量 M_n が2,000～6,500、より好ましくは2,500～4,000、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比(M_w/M_n)が4～18、より好ましくは6～17、メインピークが15,000以下にあり、ガラス転移温度(T_g)が50

30 * 【0043】さらに、本発明においては、外添剤として、50～200 m^2/g の比表面積を有する、従来流動化剤として用いられている疎水化処理された無機微粒子が好ましいものとして用いられる。流動化剤の比表面積が50 m^2/g より小さい場合には、帯電量が低くなり、かぶり、機内飛散の原因となってしまう。また流動化剤の比表面積が200 m^2/g を超える場合には、過度に帯電量が上昇してしまい画像濃度低下の原因となるので好ましくない。流動化剤に用いられる疎水化処理された無機微粒子としては、疎水化処理された無機酸化物微粒子、特に疎水化処理された酸化チタン微粒子、疎水化処理されたシリカ微粒子、疎水化処理された珪素アルミニウム共酸化物微粒子、疎水化処理された珪素チタン共酸化物微粒子などが好ましいものとして挙げられる。これらの中では疎水化処理された酸化チタン、疎水化処理されたシリカ微粒子がより好ましいものである。これら微粒子の疎水化処理には、シリコンオイル、変性シリコンオイル、シリコンワニス、テトラメチルジシラザン、オルガノアルコキシシラン類、オルガノクロシラン類などのシランカップリング剤、その他の有機珪素化合物、有機チタン化合物による処理等があげられる。本発明において、流動化剤の比表面積の測定は、ドイツのストレーライン社製エアメーターを用いて行い、吸着ガスとして窒素ガス(乾燥したもの)を用い、脱気条件として、予め恒温乾燥器にて試料を適量分

40 脱し(約0.2g)試料管に移し入れた後窒素ガスにより150℃×30分以上脱気を行う、BET一点法(定圧法)により行った。また、流動化剤に用いる疎水化処理

【0042】なお、スチレン系樹脂およびポリエステル樹脂以外の樹脂としては、例えばポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、マレイン樹脂、ロジン変成マレイン樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、キシレン樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、石油樹脂などを挙げるができる。

* 50

された無機微粒子の平均粒径としては、例えば、0.005~0.05 μ mのものを好ましく用いることができる。これら疎水化処理された無機微粒子は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されていてもよい。

【0044】さらに、疎水化処理された無機微粒子の疎水化度は、アルコール法により測定した値で、40%以上であるものが好ましい。このアルコール法による疎水化度は、25mlの共栓付試験管に2.5重量%のメタノール溶液を10ml採取し、少量(約10mg)の試料を投入し、沈降しない試料の重量%を疎水化度としたものである。疎水化処理されたシリカなど疎水化無機微粒子の使用量は、トナー重量当たり、0.01~20%、好ましくは0.03~5%である。疎水化度が40%より低い場合には、帯電安定性が悪く耐刷試験を行っていくうちに画像濃度が低下する問題がある。逆に疎水化度が40%より高い場合には帯電安定性が高く、また高温多湿環境においても画像安定性がある。

【0045】さらに、本発明においては、外添剤として、0.5~40m²/gの比表面積を有する、従来研磨剤として用いられている無機微粒子が好ましいものとして用いられる。BET比表面積の測定は、ドイツのストレーライン社製エアメーターを用いて行い、吸着ガスとして窒素ガス(乾燥したもの)を用い、脱気条件として、予め恒温乾燥器にて試料を適当量分散し(約0.2g)試験管に移し入れた後窒素ガスにより150℃×30分以上脱気を行う、BET一点法(定圧法)によって行った。外添剤の比表面積が0.5m²/gより小さい場合には、本来の目的である感光体の研磨効果が見られず、また15m²/gを越えるとカブリや機内飛散の原因となってしまう。無機微粒子としては、酸化チタン、シリカ、珪素アルミニウム共酸化物、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化クロム等の無機酸化物や、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウム等のチタン酸化合物、また炭酸カルシウムや炭酸ストロンチウム、硫酸バリウム等の塩化合物等が挙げられる。また更には、炭化珪素、炭化タングステン、炭化ジルコニウム、炭化モリブデン、炭化チタン、炭化ニオブ、炭化タンタル等の無機炭化物、あるいは窒化珪素、窒化チタン、窒化ジルコニウム、窒化バナジウム、窒化ニオブ、窒化クロム、窒化タングステン等の無機窒化物、更には珪化チタン、珪化ジルコニウム、珪化ニオブ、珪化クロム、珪化タングステン等の無機珪化物等、従来の冶金用として用いられる無機粉末が挙げられるが、好ましくは酸化チタン、シリカ、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、炭化珪素、炭化タングステン、炭化ジルコニウム、窒化珪素、窒化チタン等であり、更に好ましくは酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、炭化珪素、炭化タングステン、炭化珪素、窒化珪素である。またこれら無機微粒子は必要に応じ

て疎水化処理しても良い。また、これら無機微粒子は単独で用いられても良いし、2種以上が併用されていても良い。

【0046】本発明のトナー粒子の着色剤として、従来トナーの製造において用いられることが知られた着色剤がいずれも使用可能であり、磁性体としては、例えば、マグネタイト、 γ -酸化鉄、フェライト、鉄過剰型フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属またはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カルシウム、マンガン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金及びその混合物等が使用でき、平均粒径0.1~1.0 μ m程度の大きさのものが好ましい。またこれら磁性粉は、結着樹脂100重量部に対して50~100重量部含有されることが好ましい。50重量部未満では、マグネットに対する着磁力が弱いので、飛散し易く、100重量部を越えると、マグネットに対する着磁力が強すぎるため、感光体に対する静電吸引力を強くしても画像濃度が低くなり、好ましくない。また、他の染料及び顔料を着色剤として使用することも可能であり、これらの染料及び顔料としては、例えば、脂肪酸金属塩、種々のカーボンブラック、フタロシアニン系、ローダミン系、キナクリドン系、トリアリルメタン系、アントラキノン系、アゾ系、ジアゾ系などの染料があげられる。これらは単独で或いは2種以上を混合して使用することもできる。

【0047】本発明においてのトナーの針入度は、トナー約1gを径1cm²の鋭利成型器を用いて100kg/cm²の荷重でトナーを鋭利にし、島津製作所製フローテスタCFT-500Dを用いて行った。測定条件としてはプランジャ径1cm²、ダイ穴径0.5mm、昇温速度6℃/分、荷重20kg/cm²で行う。4mm針入時の温度の値(T_i)が150℃以下の場合においては、定着時に定着ロール、定着クリーニングバットや定着ウェブクリーナ等の定着部材に付着して、出力画像を汚してしまう高温オフセットが発生し、また紙等の転写部材が定着ロール等に巻き付き、紙詰まりを生じる定着リフティングが発生する。他方T_iが210℃以上になると転写部材上に載ったトナーが十分に転写部材上に定着されずに出力画像が汚れ、また転写部材に定着せずに定着部材上に残留したトナーが汚れを生じさせる低温オフセットが発生する。トナーのT_iが150℃以上210℃以下の範囲であれば、上記の高温あるいは低温でのオフセットが発生せず、良好な定着性能を示す。

【0048】本発明のトナー粒子には、必要であれば、140℃における熔融粘度が100mPa・s以下のワックスを離型剤として用いることができる。このようなワックスとしては、例えばポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックスなどのポリオレフィンワックス及びその誘導体、パラフィンワックス、マイクロクリスタリ

ンおよびベトロラクタムなどの石油系ワックスおよびその誘導体、フェッシャートロブシュ法による炭化水素ワックスおよびその誘導体、カルナウバワックス、ライスワックスおよびモンタンワックスなどの天然ワックス、部分けん化脂肪酸エステルワックス、脂肪酸金属塩等が挙げられる。なお、ワックスの140℃における溶融粘度は、ブルックフィールド型回転粘度計を用いて測定したもので、測定温度以外の条件は、JIS K1557に準じて測定したものである。

【0049】本発明のトナーには、必要であれば、滑剤、導電性付与剤、画像剥離防止剤等トナーの製造に当たり使用されている公知の添加剤を内添、あるいは外添することもできる。これら添加剤の例としては、滑剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ステアリン酸亜鉛等が、導電性付与剤としては酸化スズ等があげられる。

【0050】本発明のトナー粒子の重量平均粒径は、1～30μmが好ましく、より好ましくは3～15μmが望ましい。

【0051】本発明のトナー粒子は、従来から公知のトナーの製造方法を用いて製造することができる。一般的には、上述したようなトナー粒子構成材料を、ボールミル、ヘンシェルミキサーなどの混合機により十分混合したのち、熱ロールニーダー、一軸あるいは二軸のエクストルーダーなどの熱混練機を用いて良く混練し、冷却固化後、ハンマーミルなどの粉砕機を用いて機械的に粗粉砕し、次いで機械式粉砕機または気流式粉砕機などにより微粉砕した後、分級する方法が挙げられる。このとき微粉砕の条件を適宜設定することにより、フロー式粒子像測定装置にて得られた円相当径で3μm以上のトナー粒子の平均円形度が0.88～0.95のトナー粒子を得ることができる。分級されたトナーは、外添剤とともにヘンシェルミキサー等の混合機を用いて十分に混合され、本発明のトナーとされる。

【0052】上記平均円形度0.88～0.95の範囲を満足するトナー粒子を製造するには、トナーの微粉砕工程が重要である。微粉砕工程に用いる粉砕機としては、ジェットミル等のジェット気流を用いて衝突板に衝突させて粉砕する気流型粉砕機や、ターボミル、KTM、MVM、ACM等の機械式衝撃粉砕機が知られているが、本発明においては、気流式においては衝突板にカラーコーン型を使用すること、あるいは機械式粉砕機を用いることが好ましい。機械式粉砕機の一例（断面図）を図1～2に、また気流式粉砕機の一例を図3～6に示す。

【0053】図1において、機械式粉砕機の回転部は回転軸(1)、ディストリビュータ(3)、硬質金属からなるブレード(4)が多数ついたロータ(2)、および仕切円盤(5)より構成され、他方固定部はケーシング(6)からなり、その内側には多数の溝がついたライナー(7)が取り付けられている。混練工程を終了し、粗粉砕したトナー粗

物を圧縮空気と一緒に原料フィード口(11)より定量フィーダ等を用いて投入し、高速に回転する上記回転部により、入口渦巻室(9)で投入物の旋回を開始させ、(3)により加速されて粉砕室(8)に送り込まれる。(8)では上記回転部が高速に回転しているため、上記(2)に取り付けられた(4)と、(6)に取り付けられた(7)の狭い間隙を通過するに伴い、粉砕され、出口渦巻室(10)を通過して粉砕物排出口(12)より排出される。このときトナー粒子の粒径および円形度を決める要因としては、A. ブレード(4)とライナー(7)とからなる粉砕室(8)の間隙、B. ブレード(4)およびライナー(7)の形状、C. 粉砕機の回転数、および、D. 供給速度（フィード量）等が挙げられる。一般的に、粉砕室(8)の間隙が広くなるほど排出粒径は大きくなり、逆に狭くなれば小さくなることが知られている。本発明においては0.5～3mm、好ましくは1～2mmである。またブレード(4)およびライナー(7)の形状としては主に図2に示した2つの形状があり(13)は凸型、(14)は波形のブレードである。これらは磁性、非磁性、あるいはトナーを構成する樹脂の硬さ等により、粉砕性、効率（使用電力量、供給速度、粉砕収率）等を考慮して選定される。本発明では(14)の波形がより好ましい。また、上記図1中の回転部の回転数により粒径や形状を制御し、一般的に回転数が大きいほど粉砕粒径が小さくなり、円形度は大きくなる。本発明では粉砕機の回転数を調整することにより、トナーの円形度および粒径を調整する手段の一つとした。通常3000～8000rpmで用いることが一般的である。また、トナー粗砕物の供給速度は粉砕機の容積、長さ、上記ブレードやライナーの形状および要求する粒径により調整をする。一般的に供給量が少なくなれば粉砕室内の見かけ上の容量が増加して、対流や回転するための運動エネルギーを受けやすくなり、更にトナー粒子同士の衝突に起因する凝集の確率が減少するため粒径は小さくなる。また円形度は大きくなる傾向である。本発明においては、これら粉砕室の間隙、ブレードおよびライナーの形状、粉砕機回転数、および粗砕物の供給量を適宜選択あるいは調節して、トナー粒子のフロー式粒子像測定装置にて得られた円相当径で3μm以上の平均円形度が0.88～0.95になるようにすれば良い。

【0054】また図3は一般的なジェット気流を用いた衝突型粉砕機の説明図である。(15)は圧縮空気の噴出口であり、(16)は衝突板である。ホッパー(17)から供給され粗粉砕された粒子は圧縮空気噴出口(15)から噴出されたジェット流により衝突板(16)に衝突され、微粉砕される。まず、衝突板の形状としては、図4に示されるカラーコーン型、図5に示される90°平板型、及び図6に示される45°型の3種類が通常用いられる。本発明においては、カラーコーン型を用いるものが好ましい。90°平板型を用いると円形度は小さくなる傾向がある。また、粉砕圧力は、一般的には3～8kg/cm²の範

囲で調節すれば良いが、4~6 kg/cm²であることが好ましい。粉砕圧力が高いと円形度は小さくなり、一方、粉砕圧力が低いと円形度が大きくなる傾向がある。更に、粉砕ノズル出口から衝突板までの距離は、通常、60~80 mmとされ、原料の融点が低く、融着し易い場合は100 mm以上に離して用いられたい。本発明においては、これら衝突板の形状、粉砕圧力、粉砕ノズルと衝突板の距離を適宜選択或いは調節して、トナー粒子のフロー式粒子像測定装置にて得られた円相当径で3 μm以上の平均円形度が0.88~0.95になるようにすれば良い。また、粉砕工程において円形度が調整されたトナー粒子を分級して、粒度分布の調節されたトナー粒子を得るため、各種分級機を用いることができる。粉砕粒子の凝集をほぐすことを考慮すればDS分級機（ディスパージョン・セパレータ）、DSX分級機を用いることが好ましい。

【0055】本発明のトナーは、キャリアと混合して二成分系現像剤としても用いられる。本発明のトナーとともに用いることのできるキャリアとしては、従来公知のキャリアのいずれのものも用いることができる。使用することができるキャリアの具体例としては、例えば、鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉のような磁性粉体やガラスビーズなどが挙げられる。これらのキャリア粒子は、必要に応じ表面を樹脂などで被覆処理したものであってもよい。キャリア表面を被覆する樹脂としては、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、フッ素含有樹脂、シリコン含有樹脂、ポリアミド樹脂、アイオノマー樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂など、あるいはこれらの混合物があげられる。これらのなかでは、スペントトナーの形成が少ないためフッ素含有樹脂、シリコン含有樹脂が特に好ましいものである。

【0056】本発明のトナーは、従来公知の電子写真、静電記録或いは静電印刷法などにより形成された静電荷像を乾式現像するための複写方法および複写装置の現像剤として用いることができる。これら複写法および複写装置としては、アナログ方式であってもデジタル方式であってもよく、また単色、マルチカラー、あるいはフルカラー複写方式のいずれであってもよい。現像法としては、現像部位での電位差を利用したジャンピングプロセスや、キャリアとして磁性粉を用いる磁気ブラシ現像法が好ましく、また定着法としては、加熱体を内包する加熱ローラと、加熱ローラに圧接する加圧ローラからなる定着器でトナーを加熱定着する方式、或いは加熱体が定着ベルトを介して加圧ローラと対向圧接している定着器でトナーを加熱定着する方式などが、好ましい方法として挙げられる。

【0057】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明す

るが、本発明はこれら実施例により何等限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例中などにおける「部」は特に指定がない場合は重量部である。

【0058】高分子化ポリエステル樹脂（A）の製造例
15 リットルの四つ口フラスコに、還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、ポリオール（ビスフェノールA・プロピレンオキサイド付加物）40.6モル%、トリメチロールプロパン10.2モル%、ステアリン酸4.8モル%、イソフタル酸44.4モル%の量仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら、180~240℃で脱水縮合を行った。反応生成物の酸価及び水酸基価が所定の値に達したところで反応生成物をフラスコより抜き出し、冷却、粉砕して、高分子化用ポリエステル樹脂Aを得た。ポリエステル樹脂Aの酸価は、13 mg KOH/gであり、Mwは9,100、Tgは41℃であった。

【0059】低分子化ポリエステル樹脂（B）の製造例
上記製造装置に、ポリオール（ビスフェノールA・プロピレンオキサイド付加物）44.9モル%、安息香酸20.5モル%、テレフタル酸34.6モル%を上記樹脂Aの製造法に従い、低分子ポリエステル樹脂Bを製造した。得られた低分子ポリエステル樹脂Bの酸価は、4.4 mg KOH/gであり、Mwは4,700、Tgは46℃であった。

【0060】結着ポリエステル樹脂（C）の製造例
上記高分子化ポリエステル樹脂A及び低分子化ポリエステル樹脂Bを、Aが40重量%、Bが60重量%の割合で用い、かつ低分子ポリエステル樹脂Bをまず6 kg/hrの流量で二軸混練機に供給し、これに高分子化用ポリエステル樹脂Aを4 kg/hrの流量で供給して溶融混練搬送し、この混練搬送中の樹脂混合物に、更にトリレンジイソシアネートを320 g/hrの流量で供給して、混練を続けて反応を行い、押出後冷却することによりウレタン変性ポリエステル樹脂Cを得た。このウレタン変性ポリエステル樹脂Cの酸価は、8.1 mg KOH/gで、Mwは19,000、Mnは2,700、またTgは59℃であった。

【0061】結着ポリエステル樹脂（D）の製造例
テレフタル酸75モル、トリメリット酸25モル、ポリオキシプロピレン-2、2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ポリオキシプロピレンの付加モル数：2.3）118モル、エチレングリコール2モルを上記樹脂Aの製造例同様の装置に仕込み、原料化合物100部に対し0.08部のジブチル錫オキシドを、蒸留塔を有する反応容器に投入し、常圧下、260℃で攪拌し、水を留出させて、エステル化反応を行った後、減圧下、220℃でジオール成分を留去させながら、縮合反応を行い、ポリエステル樹脂Dを得た。ポリエステル樹脂Dの酸価は、12 mg KOH/gであり、Mwは10,000、Mnは1,600で、Tgは47℃であった。

【0062】電荷制御剤(1)の製造例

① 500ccのビーカーに水450gおよびNaOH 7.2gを入れ、加温、攪拌して NaOHを完全に溶解させた。このNaOH水溶液を65℃にまで加熱した後、攪拌下に3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸(以下DTBSAとする)45gを加え、65℃の温度を保持した状態で更に攪拌を行い、DTBSAを溶解させた。溶解溶液のpHが6.8となったとき加熱、攪拌を中止し、溶液を濾過することにより、不溶のDTBSAを除去して、茶褐色の濾液を得た

② 40%CrCl₃ 溶液37.2gと水120gを500ccのビーカーに入れ、pH2.1の塩化第二クロム溶液を作成し、この塩化第二クロム溶液に1%NaOH水溶液120gを時間をかけゆっくりと加えることにより、pH3.95の溶液を得た。次いでこの液を2Lのビーカーに移し、水を加えて希釈し、全量を350gとしたこの塩化第二クロム溶液を60℃に加熱し攪拌を続けた。上記②の溶液に60℃に保持された上記①のDTBSAの水溶液を1.5から2時間かけて滴下した。滴下終了後更に60~65℃の温度で1時間攪拌を行ったのち、吸引濾過し、水洗して反応生成物170gを得た。濾液のpHは、4.00であった。濾取された反応生成物を50℃で約14時間乾燥させ、乾燥後粉碎する*

実施例1

ポリエステル樹脂 C
磁性体(マグネタイト)
ポリプロピレンワックス
電荷調整剤(1)

52.5部
45.0部
1.5部
1.0部

をヘンシェルミキサーにより予備混合した後、二軸押出機で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いで機械式粉碎機を用い、粉碎回転数7000rpm、供給速度20kg/hの条件で微粉碎した後、風力分級機(日本ニューマチック製、DS-3)で分級し、体積平均粒径10.5μmのトナー粒子を得た。得られたトナー粒子100部に対し流動化剤としてBET比表面積250m²/gの疎水化したシリカ微粒子(疎水化度43%)を0.3部、研磨剤として平均粒径1.09μmの窒化珪素微粒子(BET比表面積2.09m²/g)を1.0部添加し、ヘンシェルミキサーで混合してトナーを調製した。このときトナーのフロー式粒子像測定装置にて得られた円相当径で3μm以上の粒子の平均円形度は0.901であった。また円形度が0.85より小さい粒子の割合は14.65%であった。

【0067】さらに該トナー5部と平均粒径50μmのフェライトキャリア(F-100、パウダーテック社製)95部とをボールミルにて30分混合して現像剤を得た。この現像剤の摩擦帯電量をブローオフ帯電量測定※

*ことにより、約70gの電荷制御剤(1)を得た。

【0063】電荷制御剤(2)の製造例

同様にクロムをカルシウムに換える事以外、電荷調整剤(1)の製造例と同様にして電荷制御剤(2)を得た。

【0064】電荷制御剤(3)の製造例

同様にクロムを亜鉛に換える事以外、電荷調整剤(1)の製造例と同様にして電荷制御剤(3)を得た。

【0065】電荷制御剤(4)の製造例

① 水1800gに水酸化ナトリウム32gを溶解し、次いでDTBSA100gと3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸75.3gを液温60~65℃で溶解した。溶解後のpHは8.82であった。

② 水1400gに塩化カルシウム2水和物69.2gを60~65℃で溶解した。溶解後のpHは7.39であった。上記②の溶液を①に液温60~65℃にて、2時間かけて滴下し、その後液温70~80℃で1時間攪拌して沈殿物を得た。その時の溶液のpHは7.53であった。攪拌後、熱時濾過を行い、水2000gで水洗した。水洗終了時ではpHは6.60であった。得られた濾過物の重量は423.3gで最終的に、110℃で15時間乾燥し168gの電荷制御剤(4)を得た。

【0066】

※装置(東芝ケミカル社製)で測定したところ帯電量は20.9μc/gであった。

【0068】上記で得られたトナーを用いて、市販の複写機であるキャノン社製NP6045にて23℃、50RH%の環境下で画像試験を行い、画像特性の評価を行ったところ、濃度の安定した、かぶりの少ない画像が得られた。さらに該トナーを補給しながら、23℃、50RH%環境下で1万枚の耐刷試験を行ったところ、初期画像と同様に良好な画像が得られた。また、10℃、20RH%にて定着試験を行った。即ち、コダックグレースケールを1000枚複写し、その際、各100枚毎をサンプリングし、その画像部をクロックメータ(アメリカ アトラス社製、CM-5)のアーム先端に消しゴム(トンボ社製、モノPE-07A)を取り付けて10回往復で擦り、擦り前後の画像濃度計(マクベスRD-918)での測定値の比から以下の(3)式に従い求める。

【数2】

$$\text{定着率(\%)} = \frac{(\text{擦り後の画像濃度})}{(\text{擦り前の画像濃度})} \times 100(\%) \quad \dots (3)$$

各グレースケール部の定着率から平均値を求め、これをトナーの定着率とした。この定着試験を行ったところ、定着性が良好で、オフセットによる印字物の汚れない画像が得られた。

【0069】実施例2

また、上記機械式粉砕機への供給速度を30kg/hとする事以外、実施例1と同様にして得られたトナーの、フロー式粒子像測定装置にて得られた円相当径で3μm以上の粒子の平均円形度は0.883であった。また円形度が0.85より小さい粒子の割合は26.81%であった。実施例1同様に帯電量を測定したところ-21.8μc/gであった。また実施例1と同様の画像試験、耐刷試験および定着試験を行ったところ、同様に良好な結果が得られた。

【0070】実施例3

また、上記機械式粉砕機の粉砕回転数を7500rpm、供給速度を15kg/hとする事以外、実施例1と同様にし、得られたトナーのフロー式粒子像測定装置にて測定された円相当径で3μm以上の粒子の平均円形度は0.943であった。また円形度が0.85より小さい粒子の割合は8.03%であった。実施例1同様に帯電量を測定したところ-20.2μc/gであった。また実施例1と同様の画像試験、耐刷試験および定着試験を行ったところ、同様に良好な結果が得られた。

【0071】実施例4

また、実施例1の電荷調整剤を電荷調整剤(1)から電荷調整剤(2)とする事以外、実施例1と同様にして得られたトナーの、フロー式粒子像測定装置にて得られた*

実施例7

スチレン-アクリル樹脂 (Tg: 52℃)	53.0部
磁性体 (マグネタイト)	45.0部
パラフィンワックス	1.0部
電荷調整剤 (1)	1.0部

を実施例1同様に混練した後、機械式粉砕機の粉砕回転数7200rpm、供給速度20kg/hの条件で微粉砕し、分級して体積平均粒径10.5μmのトナー粒子を得た。得られたトナー粒子100部に対し流動化剤としてBET比表面積250m²/gの疎水化したシリカ微粒子(疎水化度43%)と、BET比表面積100m²/gの疎水化したシリカ微粒子(疎水化度68%)をそれぞれ0.2部、また研磨剤として平均粒径1.27μmの炭化タングステン微粒子(BET比表面積0.5※

実施例8

ポリエステル樹脂 D	87.0部
カーボンブラック (比表面積: 150m ² /g)	8.0部
ポリプロピレンワックス	2.0部
ポリエチレンワックス	1.0部
電荷調整剤 (1)	2.0部

を同様に、粉砕回転数7500rpm、供給速度20kg/hの条件で微粉砕し、体積平均粒径9.5μmのトナー粒子を得た。得られたトナー粒子100部に対し流動化剤として比表面積260m²/gの疎水化したシリ

*円相当径で3μm以上の粒子の平均円形度は0.915であった。また円形度が0.85より小さい粒子の割合は14.03%であった。実施例1同様に帯電量を測定したところ-18.8μc/gであった。また実施例1と同様に画像試験、耐刷試験および定着試験を行ったところ、同様に良好な結果が得られた。

【0072】実施例5

また、実施例1の電荷調整剤を電荷調整剤(1)から電荷調整剤(3)とする事以外、実施例1と同様にして得られたトナーの、フロー式粒子像測定装置にて得られた円相当径で3μm以上の粒子の平均円形度は0.907であった。また円形度が0.85より小さい粒子の割合は15.13%であった。帯電量は-19.2μc/gであった。また実施例1と同様の画像試験、耐刷試験および定着試験を行ったところ、同様に良好な結果が得られた。

【0073】実施例6

また、実施例1の電荷調整剤を電荷調整剤(1)から電荷調整剤(4)とする事以外、実施例1と同様にして得られたトナーの、フロー式粒子像測定装置にて得られた円相当径で3μm以上の粒子の平均円形度は0.897であった。また円形度が0.85より小さい粒子の割合は20.33%であった。帯電量は-18.2μc/gであった。また実施例1と同様の画像試験、耐刷試験および定着試験を行ったところ、同様に良好な結果が得られた。

【0074】

※6m²/g)と、平均粒径4.01μmの疎水化した炭酸カルシウム微粒子(BET比表面積4.03m²/g)をそれぞれ1.0部添加し、ヘンシェルミキサーで混合してトナーを調製した。このときトナーのフロー式粒子像測定装置にて得られた円相当径で3μm以上の粒子の平均円形度は0.922で、円形度が0.85より小さい粒子の割合は12.58%であった。

【0075】

★トナー粒子を得た。得られたトナー粒子100部に対し流動化剤として比表面積260m²/gの疎水化したシリ

カ微粒子(疎水化度58%)0.3部と、比表面積 $45\text{ m}^2/\text{g}$ の疎水化したシリカ微粒子(疎水化度64%)を0.2部、また平均粒径 $0.70\text{ }\mu\text{m}$ の窒化珪素微粒子(BET比表面積 $12.58\text{ m}^2/\text{g}$)を2.0部添加し、ヘンシェルミキサーで混合してトナーを調製した。このときトナーのフロー式粒子像測定装置にて得られた円相当径で $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子の平均円形度は0.909であり、円形度が0.85より小さい粒子の割合は*

実施例9

ポリエステル樹脂 D	96.0部
フタロシアニン顔料(β -銅フタロシアニン)	2.5部
カルナウバワックス	1.0部
電荷調整剤(2)	0.5部

を二軸押出機で熔融混練し、機械式粉碎機の粉碎回転数 7500 rpm 、供給速度 20 kg/h の条件で微粉碎し、体積平均粒径 $10.0\text{ }\mu\text{m}$ のシアントナー粒子を得た。得られたシアントナー粒子100部に対し流動化剤として比表面積 $110\text{ m}^2/\text{g}$ の疎水化したシリカ微粒子(疎水化度55%)を0.5部、研磨剤として平均粒径 $0.59\text{ }\mu\text{m}$ の炭化珪素微粒子(BET比表面積 $38.32\text{ m}^2/\text{g}$)を0.5部添加し、ヘンシェルミキサーで混合してシアントナーを調製した。このとき円相当径で $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子の平均円形度は0.914であった。また円形度が0.85より小さい粒子の割合は13.92%であった。帯電量は $-32.4\text{ }\mu\text{c/g}$ であった。得られたトナーを用いて、市販のプリンタであるエプソン社製LP-8200Cにて、画像試験および耐刷試験を行ったところ、良好な画像が得られ、また定着性が良好で、オフセットによる印字物の汚れはなかった。

【0077】比較例1

実施例1の電荷調整剤1を、市販の含金属アゾ化合物(オリエント化学社製、S-34)に変更して同様にして体積平均粒径 $10.5\text{ }\mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。得られたトナー粒子を実施例1同様に後処理を行ってトナーを調製した。トナーの円相当径で $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子の平均円形度は0.908であり、円形度が0.85より小さい粒子の割合は13.92%であった。同様に現像剤を調整し摩擦帯電量を測定したところ $-7.6\text{ }\mu\text{c/g}$ であった。実施例1同様に、市販の複写機であるキャノン社製NP6045にて画像試験を行い、画像特性の評価を行ったところ、初期から画像濃度が低く、かぶりが多いため、以降の実験を中止した。また機内はトナーの飛散が多く見られた。

【0078】比較例2

実施例1で用いた、熔融混練後の粗粉碎物を、衝突板に 90° 平板型衝突板を使用した気流式粉碎機を用い、粉※

*17.11%で、帯電量は $-35.1\text{ }\mu\text{c/g}$ であった。得られたトナーを市販の複写機東芝製6550に添加して、画像試験および耐刷試験を行ったところ、良好な画像が得られた。また同様の方法で定着試験を行ったところ、定着性が良好で、オフセットによる印字物の汚れのない画像が得られた。

【0076】

※砕圧力を 8.0 kg/cm^2 として微粉碎した後、風力分級機で分級し、体積平均粒径 $10.5\text{ }\mu\text{m}$ のトナー粒子を得て、実施例1同様に後処理を行ってトナーを調製した。このときトナーのフロー式粒子像測定装置にて得られた円相当径で $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子の平均円形度は0.868であった。また円形度が0.85より小さい粒子の割合は47.09%であった。更に摩擦帯電量を測定したところ $-38.2\text{ }\mu\text{c/g}$ であった。該トナーを用いて、同様に画像試験を行ったところ、初期は画像濃度が高く、かぶりが多かったが、2000枚くらいで画像濃度の低下が見られた。また7000枚位でトナーホッパー内のトナーの凝集により、搬送スクリーンにより現像器に送り出されずにブリッジを形成し、画像が白抜けしたため以降の実験を中止した。

【0079】比較例3

実施例1で得られた粗粉碎物を機械式粉碎機で、粉碎回転数 8500 rpm 、供給速度 10 kg/h の条件で微粉碎し、分級して体積平均粒径 $10.5\text{ }\mu\text{m}$ のトナー粒子を得て、実施例1同様に後処理を行ってトナーを調製した。このときトナーの円相当径で $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子の平均円形度は0.967、円形度が0.85より小さい粒子の割合は5.14%、また帯電量は $-16.3\text{ }\mu\text{c/g}$ であった。同様に画像試験を行ったところ、初期は良好な画像が得られたが、徐々に画像濃度が下がり、それに伴いかぶりが増加していった。また5000枚を過ぎた頃から現像スリーブの端からトナーの盛り上がりが発生して徐々に成長し、画像が汚れてしまったため以降の実験を中止した。またその後、現像器を掃除した際現像スリーブ上にフィルミングが見られた。

【0080】以上の実施例及び比較例について、表1に処方、表2に粉碎条件および物性、表3に画像特性および定着性の結果を示す。

【0081】

【表1】

実施例と比較例の処方

	処 方						
	内 添				外 添		
	電荷調整剤	樹脂	着色剤	ワックス	酸化剤 比表面積 (m^2/g)	疎水化度 (%)	研磨剤 比表面積 (m^2/g)
実施例1	電荷調整剤1	ポリエステルC	マグネタイト	ポリプロピレン	250	43	2.02
実施例2	電荷調整剤1	ポリエステルC	マグネタイト	ポリプロピレン	250	43	2.02
実施例3	電荷調整剤1	ポリエステルC	マグネタイト	ポリプロピレン	250	43	2.02
実施例4	電荷調整剤2	ポリエステルC	マグネタイト	ポリプロピレン	250	43	2.02
実施例5	電荷調整剤3	ポリエステルC	マグネタイト	ポリプロピレン	250	43	2.02
実施例6	電荷調整剤4	ポリエステルC	マグネタイト	ポリプロピレン	250	43	2.02
実施例7	電荷調整剤1	スチレン-アクリル	マグネタイト	パラフィン ワックス	250 100	43 65	0.58 4.03
実施例8	電荷調整剤1	ポリエステルD	カーボンブラック	ポリプロピレン ポリエチレン	250 45	58 64	12.58
実施例9	電荷調整剤2	ポリエステルD	フタロシアニン	カルナウバ	110	55	38.77
比較例1	合金系アゾ化合物	ポリエステルC	マグネタイト	ポリプロピレン	250	43	2.02
比較例2	電荷調整剤1	ポリエステルC	マグネタイト	ポリプロピレン	250	43	2.02
比較例3	電荷調整剤1	ポリエステルC	マグネタイト	ポリプロピレン	250	43	2.02

【0082】

* * 【表2】

実施例と比較例の粉碎条件と物性値

	粉 砕 条 件				物 性 値			
	粉碎機	条件		3 μm 以上の円形度		平均	4mm	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)
		回転数 (rpm)	フィード (kg/h)	平均	0.85以下 (%)	粒子径 (μm)	針入度 ($^{\circ}\text{C}$)	
実施例1	機械式	7000	20	0.901	14.85	10.5	181	-20.9
実施例2	機械式	7000	30	0.883	20.81	10.5	180	-21.8
実施例3	機械式	7500	15	0.943	8.03	10.5	180	-20.2
実施例4	機械式	7000	20	0.915	14.03	10.5	183	-18.8
実施例5	機械式	7000	20	0.907	15.13	10.5	188	-19.2
実施例6	機械式	7000	20	0.897	20.33	10.5	172	-18.2
実施例7	機械式	7200	20	0.922	12.58	10.5	188	-22.9
実施例8	機械式	7500	20	0.909	17.11	9.5	183	-35.1
実施例9	機械式	7500	20	0.914	13.92	9.0	154	-32.4
比較例1	機械式	7000	20	0.908	14.23	10.5	173	-14.2
比較例2	気流式	-	10	0.868	47.09	10.5	190	-38.2
比較例3	機械式	8500	10	0.962	5.14	10.5	181	-18.3

【0083】

※ ※ 【表3】

実施例と比較例の画像特性と定着性

	画像特性				定着性	
	濃度		カブリ		定着率 (%)	オフセット
	初期	最後	初期	最後		
実施例1	1.40	1.45	1.8	1.2	95	◎
実施例2	1.38	1.44	2.0	1.3	95	◎
実施例3	1.41	1.46	1.8	1.2	94	◎
実施例4	1.38	1.40	1.2	0.7	96	◎
実施例5	1.38	1.41	1.3	0.9	93	◎
実施例6	1.35	1.40	1.5	1.1	92	◎
実施例7	1.37	1.44	1.8	1.0	90	◎
実施例8	1.35	1.43	2.0	0.9	91	◎
実施例9	1.36	1.40	0.9	0.3	88	◎
比較例1	1.13	1.20	2.5	2.1	-	-
比較例2	1.31	1.08	2.0	2.5	-	-
比較例3	1.43	1.19	1.2	3.1	-	-

-:未実施

【0084】

【発明の効果】芳香族ヒドロキシカルボン酸の金属化合物を使用し、円相当径 $3\mu\text{m}$ 以上のトナーの平均円形度を0.88~0.95にする事により、画像特性および耐久性に優れたトナーを得ることができた。

【0085】

【図面の簡単な説明】

【図1】機械式粉砕機の粉砕部の一例の概略断面図である。

【図2】機械式粉砕機の粉砕部ローターに取り付けられるブレードの一例の概略図である。

【図3】ジェット気流を用いた衝突型粉砕機の粉砕部の一例の概略断面図である。

【図4】ジェット気流を用いた衝突型粉砕機の衝突板の一例の斜視図である。

【図5】ジェット気流を用いた衝突型粉砕機の衝突板の他の例の斜視図である。

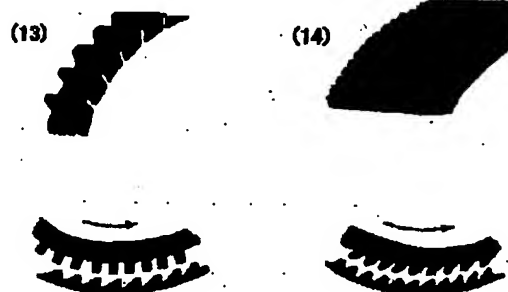
【図6】ジェット気流を用いた衝突型粉砕機の衝突板の更に他の例の斜視図である。

*【0086】

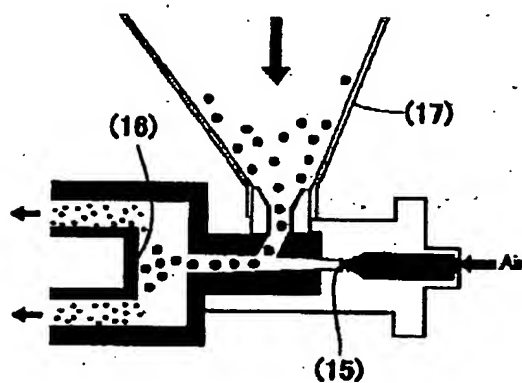
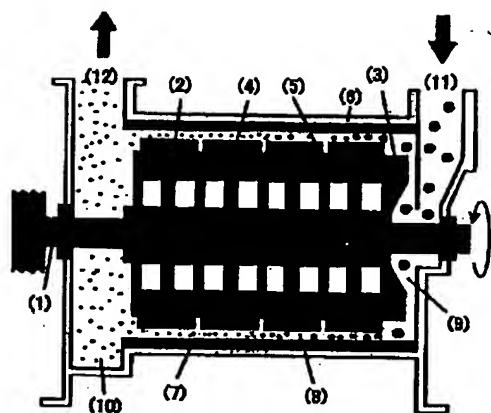
【符号の説明】

- (1) 回転軸
- (2) ロータ
- (3) ディストリビュータ
- (4) ブレード
- (5) 仕切円盤
- (6) ケーシング
- (7) ライナー
- (8) 粉砕室
- (9) 入口渦巻室
- (10) 出口渦巻室
- (11) 原料フィード口
- (12) 粉砕物排出口
- (13) 凸型ブレード
- (14) 波形ブレード
- (15) 圧縮空気の噴出口
- (16) 衝突板
- (17) ホッパー

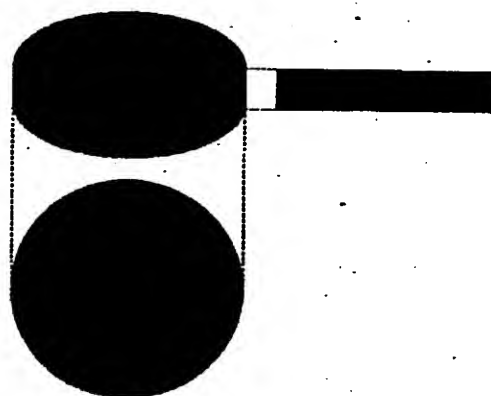
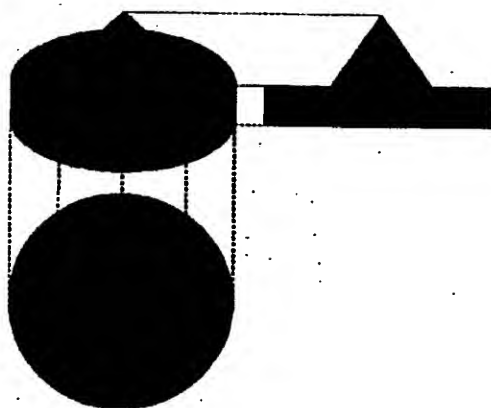
【図2】



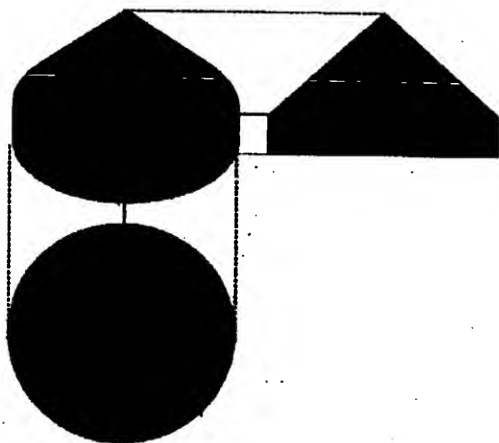
【図3】



【図5】



【图6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

キーワード(参考)

G03G 9/087

G03G 9/08

381

331